

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-227861  
(43)Date of publication of application : 02.09.1997

(51)Int.CI. C09K 11/06  
C09K 11/00

(21)Application number : 08-037882  
(22)Date of filing : 26.02.1996

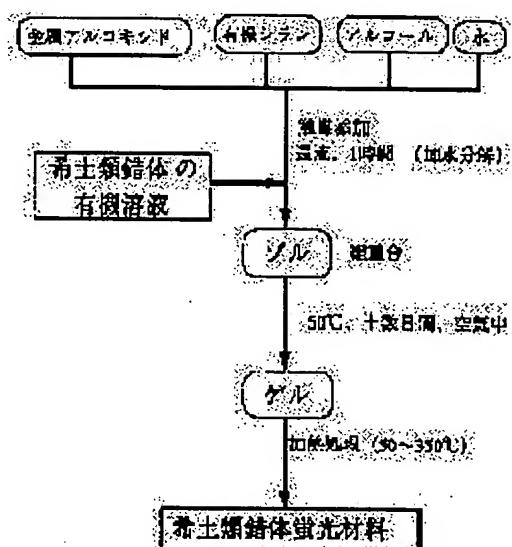
(71)Applicant : ADACHI KINYA  
(72)Inventor : ADACHI KINYA  
MACHIDA KENICHI  
JIN TETSUO  
TSUTSUMI SHUJI

**(54) PRODUCTION OF LUMINESCENT RARE EARTH COMPLEX MATERIAL INTRODUCED INTO SOLID MATRIX**

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a high-performance luminescent material which is kept out of contact with the open air and has both toughness and moldability by introducing a rare earth complex synthesized from a rare earth ion and an org. ligand having a conjugated system similar to an arom. ring into a solid matrix by the sol-gel method.

**SOLUTION:** A rare earth complex synthesized from a rare earth ion and an org. ligand having a conjugated system similar to an arom. ring (e.g. bipyridine, terpyridine, phenanthroline, phthalocyanine, pyridine, quinoline, urotropin, a  $\beta$ -diketone, dibenzoic acid, a crown ether, cryptand, or an aminopolycarboxylate) is introduced by the sol-gel method into an org.-inorg. composite matrix formed by partially substituting the three-dimensional structure of silica with an org. silane [e.g. 3-(trimethoxysilyl)propyl acrylate, diethoxydimethylsilane, or diethoxydiphenylsilane] and heated at 50–350°C to give a high-performance luminescent material. Figure 1 shows the production process.



## **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

## BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-227861

(43)公開日 平成9年(1997)9月2日

(51)Int.Cl.  
C09K 11/06  
11/00

織別記号 執内整理番号

P I  
C09K 11/06  
11/00

技術表示箇所  
Z  
Z

審査請求 未請求 請求項の数1 O.L (全4頁)

(21)出願番号

特願平3-37832

(22)出願日

平成8年(1996)2月26日

(71)出願人 391054626

足立 岭也

兵庫県神戸市東灘区御影町御影字瀬ヶ鼻  
1345-9

(72)発明者 足立 岭也

兵庫県神戸市東灘区御影町御影字瀬ヶ鼻  
1345番9号

(72)発明者 町田 慎一

大阪府箕面市栗生間谷西1丁目4番5棟  
401号室

(72)発明者 神 哲郎

大阪府箕面市小野原東6丁目8番34号 本  
ワイトハイツ101号室

最終頁に続く

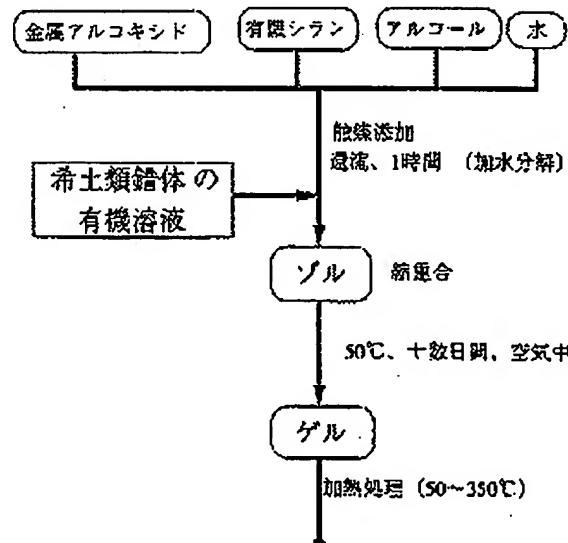
(54)【発明の名称】 固体マトリックス内に導入した希土類錯体発光材料の製造

(57)【要約】

【目的】 良好的な発光特性を有する希土類錯体をゾル-ゲル法により固体マトリックス内に導入し、高性能発光材料を製造する。

【構成】 希土類イオンと芳香環類似の共役系部位を有する有機配位子から合成した希土類錯体を、シリカの三次元網目構造を部分的に有機シランで置換した有機-無機複合型マトリックス(GRMSIL)内にゾル-ゲル法により導入したのち、加熱処理することで高性能発光材料を製造する。

【効果】 本発明は、ゾル-ゲル法により合成を行うため、バルク体、薄膜およびファイバー等への成型が可能であり、加えて実用無機発光体と同等あるいはそれ以上の優れた発光材料を作製することができる。



## BEST AVAILABLE COPY

(2)

特開平9-227861

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】希土類イオンと芳香環類似の共役系部位を有する有機配位子（例えば、ビビリジン、テルビリジン、フェナントロリン、フタロシアニン、ピリジン、キノリン、ウトロビン、 $\beta$ -ジケトン、二安息香酸、クラウンエーテル、クリブタンド、アミンポリカルボン酸、ジフェニル酸、ナフタル酸、フタル酸、ピロカテコール、ピロガロール、サリチル酸およびこれらの誘導体など）から合成した希土類錯体を、シリカの三次元構造を部分的に3-(トリメトキシシリル)プロピルアクリレート(TMSFM)、ジエトキシジメチルシラン(DEOMS)、ジエトキシジフェニルシラン(DEEPS)などの有機シランで置換した有機-無機複合型マトリックス(CRONSIL)内にゾル-ゲル法により導入後、50°Cから350°Cの温度領域で加熱処理することで高性能発光材料を製造する技術。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、空気中の湿度等の影響により失活しやすい希土類錯体をゾル-ゲル法により固体マトリックス内に導入することで外気から効果的に遮断し、希土類錯体本来の良好な蛍光特性に加え、固体マトリックスに起因する強韌さと成型加工性とを兼ね備えた発光材料を製造する技術である。

## 【0002】

【従来の技術】従来の希土類発光材料は、無機化合物あるいはガラス内に希土類イオンを付活することにより製造されており、通常これらは粉末の状態で使用される。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】従来の無機蛍光体は良好な蛍光特性を有しているものの加工面で劣っており、光通信に用いられるファイバーケーブルへの成型や複雑な形状をもつ基板への均一な塗布は困難であった。そこで、無機蛍光体と同等あるいはそれ以上の蛍光特性を有し、さらに成型加工性に優れる発光材料を開発する必要がある。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】前記の目的を達成するためには、無機蛍光体と同等あるいはそれ以上の優れた蛍光特性を有し、プラスティックのような成型加工性とガラスのような強韌さを有する材料の開発が不可欠である。本発明では、良好な蛍光特性を有する希土類錯体を、有機-無機複合マトリックス(CRONSIL)内にゾル-ゲル法により導入し、これを50°Cから350°Cの温度域で加熱処理することにより、高性能発光材料を製造することを特徴としている。

アルコキシドと有機シランの混合溶液に有機溶媒に溶解した希土類錯体を所定量添加後室温で熱成および乾燥し、さらに50°Cから350°Cの温度領域で加熱処理することにより行うことができる。

【0007】また、従来ガラスの製造に用いられている溶融法とは異なり、合成を350°C以下の比較的低温で行うことができ、希土類錯体の分解等による劣化がほとんど進行しないことから、本来の希土類錯体の特質を損なうことなく仕込み比通りの組成で発光材料を製造することが可能となる。

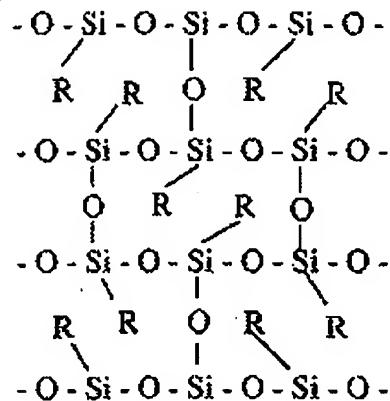
## 【0008】

【実施例】図1に示す製造工程により、CRONSILマトリックス内に希土類錯体を導入した発光材料を製造することができる。

【0009】製造は、2,2'-ビビリジン(bpy)および1,10-フェナントロリン(phen)と、Eu<sup>3+</sup>およびTb<sup>3+</sup>イオンの希土類錯体であるLn(bpy)<sub>3</sub>Cl<sub>6</sub>およびLn(phen)<sub>3</sub>Cl<sub>6</sub>(Ln = Eu, Tb)をゾル-ゲル法によりCRONSILマトリックス(化1および化2)内に導入し、これらが分解しない温度(350°C以下)で加熱処理することにより行った。その結果、十分な機械的強度と良好な透明性を有する希土類錯体複合発光材料を得ることに成功した。

## 【0010】

## 【化1】



(R = アルキル基、芳香環など)

## 40. 【0011】

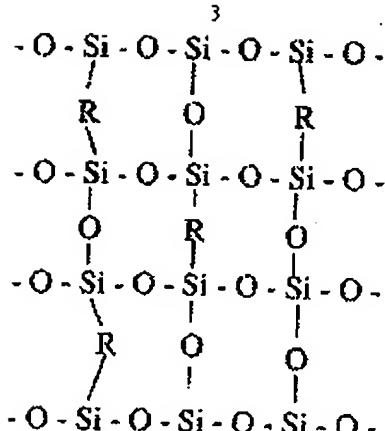
## 【化2】

## BEST AVAILABLE COPY

(3)

特開平9-227861

4



(R = 有機モノマー)

【0012】図2に、オリゴマー単位としてTMSPMを含むORMOSILマトリックス内にTb(bpy)<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>を10mol%導入した試料、およびDEDPSを含むORMOSILマトリックス内にEu(phen)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>を10mol%導入した試料における相対蛍光強度の加熱処理温度依存性を示す。空気中、150°Cで5時間加熱処理した試料において、103%および80%の相対蛍光強度がそれぞれ実用蛍光体に対して観測された。

【0013】図3は、得られたORMOSIL複合体における相対蛍光強度の経時変化を、希土類錯体Tb(bpy)<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>それ自身の結果と共に示したものである。希土類錯体それ自身の相対蛍光強度は時間の経過とともに急激に低下したのに対し、ORMOSIL複合型発光材料の蛍光強度は、数日後も全く低下しなかったことから、希土類錯体は固体\*

\*マトリックスにより完全に外気から遮断され、良好な蛍光特性を保持することが明かとなった。

【0014】

【発明の効果】本発明は、ソルゲル法により合成を行うため、バルク体、薄膜およびファイバー等への成型が極めて容易であり、加えて市販の蛍光体と同等あるいはそれ以上の良好な蛍光特性を有する発光材料を作製することができる。そのため、これまで困難とされてきた成形加工性に優れた高輝度発光材料を製造することができる。また、分解することなく導入された希土類錯体では、励起エネルギーを効率よく配位子が吸収し希土類イオンへ伝達することから、それら配位子を選ぶことにより、特定の波長（エネルギー）の励起光に選択的に感応する高輝度発光材料の製造にも効果がある。

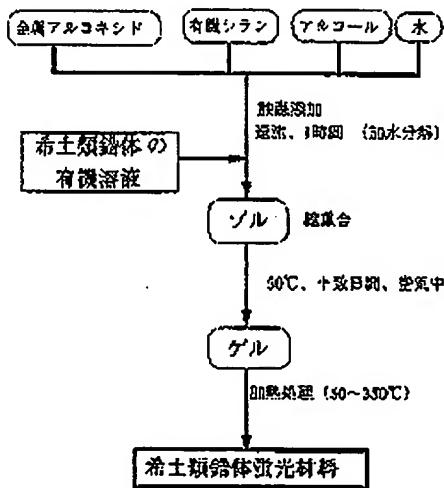
【図面の簡単な説明】

【図1】ORMOSIL複合体の製造工程図である。

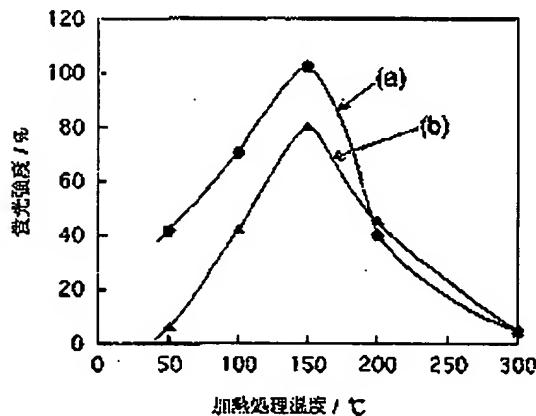
【図2】ORMOSIL複合体における相対蛍光強度の加熱処理温度依存性の図である。ただし、(a)はTMSPMから成るORMOSILマトリックス内にTb(bpy)<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>を10mol%導入した試料、(b)はDEDPSから成るORMOSILマトリックス内にEu(phen)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>を10mol%導入した試料である。また、(a)および(b)の相対蛍光強度の算出には、標準蛍光体としてLaP<sub>0.1</sub>:Ce,TbおよびY(P,V)O<sub>3</sub>:Euをそれぞれ用いた。

【図3】ORMOSIL複合体における相対蛍光強度の経時変化を、希土類錯体Tb(bpy)<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>単独のそれと共に示した図である。ただし、I<sub>t</sub>はORMOSIL複合体およびTb(bpy)<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>を150°Cで加熱処理した直後の相対蛍光強度、I<sub>0</sub>は所定時間経過後の値である。

【図1】



【図2】

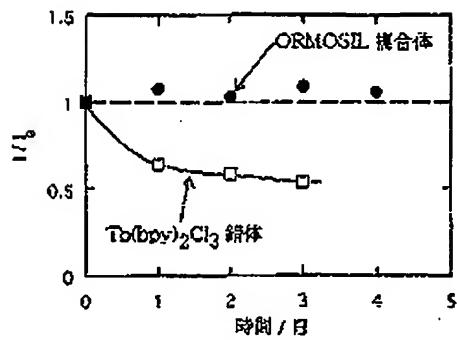


## BEST AVAILABLE COPY

(4)

特開平9-227861

【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 堤 繁司  
大阪府豊中市堺池中町1丁目5番18号  $\times$   
ゾン豊中 Part 15 207号室